

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Takeshi Matsumoto et al. Art Unit : Unknown #2
Serial No. : Examiner : Unknown
Filed : June 18, 2001
Title : EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND METHOD FOR PURIFYING
EXHAUST GAS



BOX PATENT APPLICATION

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT UNDER 35 USC § 119

Applicants hereby confirm their claim of priority under 35 USC § 119 from Japan
Application No. 2000-185257 filed June 20, 2000. A certified copy of the application from
which priority is claimed is submitted herewith.

Please apply any charges or credits to Deposit Account No. 06-1050.

Respectfully submitted,

Date: 6-18-01

Y. Rocky Tsao
Y. Rocky Tsao
Reg. No. 34,053

Fish & Richardson P.C.
225 Franklin Street
Boston, MA 02110-2804
Telephone: (617) 542-5070
Facsimile: (617) 542-8906
20277129.doc

CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

Express Mail Label No. EL298426731US

I hereby certify under 37 CFR §1.10 that this correspondence is being
deposited with the United States Postal Service as Express Mail Post
Office to Addressee with sufficient postage on the date indicated below
and is addressed to the Commissioner for Patents, Washington,
D.C. 20231.

June 18, 2001
Date of Deposit
Samantha Bell
Signature
Samantha Bell
Typed or Printed Name of Person Signing Certificate

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-185257

出 願 人

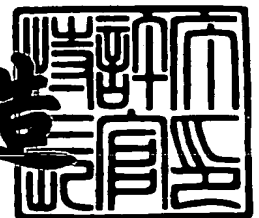
Applicant(s):

株式会社アイシーティー
インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコーポレイテッド

2001年 5月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3044488

【書類名】 特許願

【整理番号】 98P0414

【提出日】 平成12年 6月20日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01D 53/00

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒および排気ガス浄化方法

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 松元 武史

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 堀内 真

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 吉川 竜弥

【特許出願人】

 【識別番号】 593024380

 【氏名又は名称】 株式会社アイシーティー

【特許出願人】

 【識別番号】 395016659

 【氏名又は名称】 インターナショナル キャタリスト テクノロジー イ
ンコーポレイテッド

 【国籍】 アメリカ合衆国

【代理人】

 【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒および排気ガス浄化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 白金族金属を担持してなる耐火性無機酸化物、窒素酸化物吸着材および炭化水素吸着材を含有する触媒成分 A と、窒素酸化物浄化用触媒成分 B とを含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 前記触媒成分 A において、前記窒素酸化物吸着材は酸化ニッケルまたは含水酸化鉄であり、前記炭化水素吸着材はゼオライトであり、前記白金族金属が白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】 排気ガスの流れに対し、上流側で前記触媒成分 A の濃度を高く、下流側で前記触媒成分 B の濃度を高く配置することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の触媒。

【請求項 4】 触媒は、少なくとも 2 個組であり、排気ガスの流れに対し、上流側に前記触媒成分 A を、下流側に前記触媒成分 B を配置することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の触媒。

【請求項 5】 前記触媒成分 A と前記触媒成分 B とを均一に混合してなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の触媒。

【請求項 6】 前記触媒成分 A を内層に、その外層に前記触媒成分 B の層が設けられてなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の触媒。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒に対し、炭化水素と窒素酸化物のモル比（炭化水素／窒素酸化物）が、0.1 ～ 2 である排気ガスを接触させることを特徴とする排気ガス浄化方法。

【請求項 8】 前記排気ガスはディーゼルエンジンからのものであることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒および排気ガス浄化方法に関する。さらに詳細

には、排気ガス中に含まれる有害物質のうち、特に窒素酸化物（ NO_x ）を炭化水素を還元剤として接触還元する方法に関し、排気ガス中の炭化水素および NO_x を同時に吸着させることにより、炭化水素を新たに外部から導入することなく、かつ、広い温度域において NO_x を分解、低減し得る排気ガス浄化用触媒およびその触媒を用いる排気ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

大気中の NO_x は、光化学スモッグや酸性雨の原因となる。そのため、 NO_x 発生源の一つであるガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの内燃機関を備えた自動車などの移動発生源からの NO_x 排出が社会的な問題の一つとなっており、今後、 NO_x の排出量に関しても法規制を厳しくする方向で検討が進められている。このような社会的な要請のもと、排気ガス浄化用触媒の開発が進められている。

【0003】

従来、ガソリンエンジンの排気ガスを浄化する触媒としては、 NO_x 、未燃焼炭化水素および一酸化炭素を同時に低減しうる触媒、いわゆる三元触媒が用いられている。上記三元触媒は、通常のガソリンエンジンを用いた場合には、排気ガス中に酸素がほとんど含まれていないので、未燃焼炭化水素や一酸化炭素によって NO_x を効率よく還元して NO_x を低減することができる。

【0004】

一方、ディーゼルエンジンの排気ガスは、そのエンジンの特性から酸素が大幅に過剰であり、また量論的に NO_x と比較して還元剤となる炭化水素や一酸化炭素などの含有量が少ない。このため、通常の三元触媒をディーゼルエンジンの排気ガスの処理に用いた場合には NO_x をほとんど低減できない。

【0005】

また、近年、燃費改善の目的でリーンバーンガソリンエンジンや筒内噴射方式のガソリンエンジンが開発されているが、これらのエンジンは希薄燃焼を行うため、排気ガス中の酸素濃度が高い。このため、通常の三元触媒をこれらのエンジン排気ガスの処理に用いた場合にも NO_x の浄化が困難である。

【0006】

そこで、ディーゼルエンジンやリーンバーンガソリンエンジンの排気ガスのように、酸素を多く含む排気ガス中の NO_x を除去するのに有効な排気ガス浄化用触媒として、例えば、特開昭63-100919号公報に銅をゼオライトなどの多孔質担体に担持させてなる触媒や、特開平5-137963号公報に白金を主触媒として用いる方法が提案されている。

【0007】

しかし、これまで提案されている方法では、効率よく NO_x を分解しうる条件として、少なくとも温度が比較的狭い範囲に限定される点、さらに還元剤である炭化水素量が比較的多い条件に限られる点が挙げられ、エンジンの種類や走行条件などによって変化する実際の排気ガスに適用するのは困難であるのが現状である。

【0008】

また、上記の銅系および白金系の触媒に限らず、一般的に、触媒はエンジンからの排気ガスによって触媒層がある程度加熱されなければ NO_x を浄化することはできない。したがって、排気ガス温度の比較的低いディーゼルエンジンでは、エンジン始動直後からアイドリング、低速走行時に発生する NO_x を浄化することは従来技術では極めて困難である。

【0009】

このような観点から、 NO_x 浄化用触媒と比較して排気ガス温度およびガス組成の影響をさほど受けない NO_x 吸着材が提案されている。具体的には、特開平9-57093号公報に酸化ニッケルおよび酸化銅を主成分とした大気中あるいは各種沿道排気ガス中に含まれる窒素酸化物用の吸着材、特開平7-47227号公報に含水酸化鉄を主成分とした、特に自動車トンネルや屋内駐車場などからの排気ガス中に含まれる窒素酸化物用の吸着材などが提案されている。しかし、提案されている窒素酸化物吸着材は、吸着量に限界があるため連続的な使用が不可能であり、再生処理が必須のものとなっている。また、これらの窒素酸化物吸着材の使用は、一定温度およびガス組成の変動が少ない条件で行われるのが一般的である。 NO_x 吸着材をディーゼル排気ガスに用いる場合においても、その排

気ガスは常にリーン雰囲気であるため、還元ガスによる NO_x の脱離および浄化による還元剤に再生は望めない。さらに、 NO_x 吸着材は NO_x の吸着および脱離挙動が温度に大きく依存する傾向にあるため、低温域において吸着した NO_x が高温に曝されることにより浄化されずに脱離してしまう問題もある。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、常にリーン雰囲気下であり、還元ガスである炭化水素の含有量が少なく、さらに排気ガス温度が低いディーゼルエンジン排気ガス中の NO_x を効率的に除去することができる排気ガス浄化用触媒およびかかる触媒を用いた排気ガス浄化方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく排気ガス浄化用触媒について種々検討を重ねた結果、白金族金属を担持してなる耐火性無機酸化物、窒素酸化物吸着材および炭化水素吸着材を含有する触媒と窒素酸化物浄化用触媒とを組み合わせることにより、上記問題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、白金族金属を担持してなる耐火性無機酸化物、窒素酸化物吸着材および炭化水素吸着材を含有する触媒成分と、窒素酸化物浄化用触媒成分とを含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒により達成される。

【 0 0 1 3 】

また、本発明のその他の目的は、排気ガス浄化用触媒に対し、炭化水素と窒素酸化物のモル比（炭化水素／窒素酸化物）が、0.1～2である排気ガスを接触させることを特徴とする排気ガス浄化方法により達成される。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

本発明では、窒素酸化物吸着材および炭化水素吸着材を用いるので、触媒の温

度が低い場合、例えば、エンジン始動直後からアイドリング時における NO_x および炭化水素を吸着することにより排気ガス中の有害物を有効に低減できる。さらに、高温時には、吸着した NO_x および炭化水素が脱離するので、還元剤としての炭化水素を新たに添加することなく、脱離した炭化水素を還元剤として NO_x を窒素酸化物浄化触媒で有効に低減することができる。

【0015】

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】

触媒成分Aを構成する主成分である窒素酸化物吸着材は、酸化ニッケルまたは α -含水酸化鉄を用いることが望ましい。ここで、酸化ニッケルは種々の存在状態があるが、主として Ni_2O_3 単独または NiO と Ni_2O_3 との混合物である。本発明においては、窒素酸化物の吸着特性上、 Ni_2O_3 の存在が不可欠であり、仮に NiO だけからなる酸化ニッケルを用いた場合には、十分な窒素酸化物の吸着能は得られない。また、 Ni_2O_3 の分解温度は 350°C であるため、窒素酸化物吸着材として酸化ニッケルを用いる場合は、分解温度未満で使用する事が望ましい。また、含水酸化鉄としては、含水酸化鉄には、結晶構造が異なる α 、 β および γ の3種類があり、それぞれ OH^- イオンおよび O^{2-} イオンが特徴的に配列した結晶表面を持つものなどを例示できる。含水酸化鉄は熱的に不安定であり、高温に曝されると水を放出して酸化鉄(Fe_2O_3)で安定化する。よって、窒素酸化物吸着材として含水酸化鉄を使用する場合は、 500°C 以下で使うことが望ましい。本発明では、 α -含水酸化鉄が好ましい。

【0017】

窒素酸化物吸着材の使用量は、触媒1リットル当たり、酸化物換算で、 $10 \sim 100\text{g}$ が望ましい。使用量が 10g 未満であると窒素酸化物の吸着能が不十分となり、その結果、窒素酸化物を浄化できる温度域が狭くなる。一方、 100g を越えると窒素酸化物の吸着量は大きくなるが、排気ガス温度が上昇した場合に脱離する窒素酸化物が多くなる。その結果、窒素酸化物浄化触媒では浄化できず、窒素酸化物浄化性能は逆に低下してしまう。さらに、スラリー化した場合に性状の悪化を招いてしまう。

【0018】

触媒成分Aを構成する炭化水素吸着材は、ゼオライトが好ましい。ゼオライトは、炭化水素吸着能が高く、耐熱性の優れるものが望ましく、例えば、ペンタシル型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライトなどが例示できる。炭化水素吸着材の使用量は、触媒1リットル当たり、10～100gが望ましい。使用量が10g未満であると炭化水素の吸着能が不十分となる。一方、100gを越えると炭化水素の吸着量は多くなるが、窒素酸化物浄化触媒はそれに見合って向上するものではない。さらに、スラリー化した場合に性状の悪化を招いてしまう。

【0019】

触媒成分A中に含まれる白金族金属は、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種である。これらの金属は、通常、比表面積の大きな耐火性無機酸化物、例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、チタニア、ゼオライトなどの粉体に担持して用いられるが、なかでも耐熱性の点から、チタニアが好ましい。貴金属をこのような粉体に担持させるには、従来公知のイオン交換法や含浸法など、適宜公知の方法を採用すればよい。上記白金族金属の使用量は、用いる金属種や触媒がおかれる反応条件にもよるが、また必ずしも限定されるものではないが、通常、触媒1リットル当たり、金属換算で0.001～1g、好ましくは0.01～0.5gの範囲である。使用量が0.001g未満であると酸化能力が不十分となり、コーキングなどの問題が生ずる。一方、1gを越えると酸化能力が大きくなり、炭化水素の燃焼が促進され、NO_xの浄化に必要な炭化水素量が不足してNO_x浄化率が低下してしまう。

【0020】

また、耐火性無機酸化物の使用量は、上記白金族金属1g当たり、通常、2～50g、好ましくは5～20gの範囲である。2g未満であると分散性が不十分となり、一方、50gを越えるとスラリー化した場合に性状の悪化を招き、好ましくない。

【0021】

窒素酸化物浄化用触媒成分Bについては、低温からNO_x浄化作用を示すのも

であれば特に限定されないが、Pt をゼオライトなどの多孔性無機酸化物に担持させてなる触媒が好ましい。ゼオライトには、Pt イオン交換後の活性が高く、かつ、耐熱性に優れるものが望ましく、例えば、ペンタシル型ゼオライト、Y 型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライトなどが用いられる。さらに、ゼオライトなどの多孔性無機酸化物を耐火性三次元構造体に担持する場合に、シリカゾルなどの無機質のバインダーを適宜、好ましくは、ゼオライト 1 g に対し、固形分として 0.01 ~ 0.5 g の範囲で用いて強固に接着することが好ましい。

【0022】

窒素酸化物浄化用触媒成分 B の使用量は、触媒 1 リットルに対し、通常、10 ~ 300 g、好ましくは 50 ~ 150 g の範囲である。ここで、含まれる Pt 量は、触媒 1 リットルに対し、通常、0.01 ~ 2 g、好ましくは 0.1 ~ 1 g の範囲である。0.01 g 未満であると NO_x と炭化水素との反応が不十分となり、十分な NO_x 浄化率が得られず、一方、2 g を越えると炭化水素の燃焼が促進されるため、NO_x 浄化率が低下して好ましくない。

【0023】

本発明においては、これら触媒成分 A、B を耐火性三次元構造体に担持して使用することができる。

【0024】

耐火性三次元構造体としては、ハニカム担体などが挙げられる一体成型のハニカム構造体が好ましく、例えば、モノリスハニカム担体、メタルハニカム担体、プラグハニカム担体などを挙げることができる。

【0025】

モノリス担体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、特にコーージェライト、ムライト、 α -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポジュメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケート等を材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコーージェライト質のものが特に好ましい。その他、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al 合金等の如き酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて耐火性三次元構造体としたものが用いられる。

【 0 0 2 6 】

これらのモノリス担体は、押出成型法やシート状素子を巻き固める方法などで製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形のいずれであってもよい。セル密度（単位断面積 6.45 cm^2 （1平方インチ）当たりのセル数）は100～600セルであれば十分に使用可能であり、好ましくは200～500セルである。

【 0 0 2 7 】

本発明における触媒とは、前記耐火性三次元構造体に触媒成分Aおよび／または触媒成分Bを担持したもの（触媒体）を1個あるいは複数個を組み合わせたものを包含し、一つの耐火性三次元構造体に触媒成分Aおよび触媒成分Bを担持した触媒体、あるいは複数個の耐火性三次元構造体を用い、それぞれに触媒成分A、Bの両方を同時に、または個別に担持した触媒体を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 2 8 】

触媒体の製造方法は、特に限定されることはなく従来公知の方法で調製することができ、耐火性三次元構造体に触媒成分A、Bを担持する方法として、次の方法を例示できる。

【 0 0 2 9 】

触媒成分Aについては、例えば白金の塩などの水溶液にチタンの酸化物などの粉体を浸漬し、80～250℃で乾燥し、300～850℃の温度で0.5～5時間焼成した白金を含む粉体を得る。

【 0 0 3 0 】

得られた粉体と、酸化ニッケル粉体などの窒素酸化物吸着材、ゼオライトなどの炭化水素吸着材を、ボールミルなどの湿式粉碎器を用いて湿式粉碎してスラリー化する。得られたスラリーに耐火性三次元構造体としてコーージェライトからなるオープンフロータイプのハニカム担体に浸漬する。続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体の余分なスラリーを除去した後、80～250℃で0.5～5時間乾燥する。

【 0 0 3 1 】

触媒成分 B については、例えば白金などの塩の水溶液にゼオライトなどの多孔質担体を浸漬し、80～250℃、好ましくは100～150℃の温度で乾燥し、次いで300～850℃、好ましくは400～700℃の温度で0.5～5時間、好ましくは1～2時間焼成して粉体を得る。貴金属を除いて全ての酸化物の粉末を用いる場合には、乾燥、焼成工程を経ることなく、そのまま次の湿式粉碎工程を実施してもよい。

【 0 0 3 2 】

次に、白金とゼオライトとの粉体、シリカゾルなどのバインダー、水をボールミル等の湿式粉碎器を用い、湿式粉碎してスラリー化する。得られたスラリーにコージェライト製等のオープンフロータイプハニカムである耐火性三元構造体を含浸し、余分なスラリーを除去した後、80～250℃、好ましくは100～150℃の温度で乾燥し、必要により300～800℃、好ましくは400～700℃で0.5～3時間、好ましくは1～2時間焼成する。

【 0 0 3 3 】

もちろん、これら触媒成分 A および触媒成分 B を含むスラリーを調製し、耐火性三次元構造体に同時に含浸することもできる。

【 0 0 3 4 】

得られた触媒成分の配置または組み合わせについては、特に限定されることはなく従来公知の方法で配置できるが、次の方法を例示できる。(1) 排気ガスの流れ方向に対し、上流側に触媒成分 A、下流側に窒素酸化物浄化用触媒成分 B を配置する。(2) 触媒成分 A と触媒成分 B とを均一に混合し、その後、耐火性三次元構造体に塗布する。(3) 触媒成分 A を触媒層の内層とし、窒素酸化物浄化用触媒成分 B を外層とする。ここで、前記(1)のように配置する方法においては、一つの耐火性三次元構造体に触媒成分 A、B の両方を担持する場合、すなわち1個の触媒体を使用する場合には、排気ガスの流れに対し、上流側から下流側にかけて触媒成分 A の濃度を徐々に低くし、逆に触媒成分 B は徐々に高くなるように担持する方法が用いられる。もちろん、上流側には触媒成分 A のみを、また下流側には触媒成分 B のみを担持してもよい。

【 0 0 3 5 】

また、複数の耐火性三次元構造体に触媒成分 A、B の両方を同時に、または別々に担持したものを組み合わせて用いる場合、すなわち複数の触媒体を用いる場合には、各々触媒成分 A、B の担持量の異なる触媒体を用い、排気ガスの流れ方向に対し、上流側には触媒成分 A が多く担持された触媒体を、下流側には触媒成分 B が多く担持された触媒体を配置する方法が採用される。もちろん、上流側に触媒成分 A のみを担持した触媒体を、下流側には触媒成分 B のみを担持した触媒体配置する方法を用いることもできる。

【 0 0 3 6 】

また、排気ガスは、排気ガス中の炭化水素と窒素酸化物とのモル比（炭化水素／窒素酸化物）が 0. 1 ～ 2 であることが好ましく、さらにディーゼルエンジンからの排気ガスが好ましい。

【 0 0 3 7 】

さらに、排気ガスを浄化する際の排気ガス浄化用触媒の入口温度を 1 0 0 ～ 5 0 0 °C とすることが望ましい。

【 0 0 3 8 】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【 0 0 3 9 】

実施例 1

チタニア粉体（石原産業（株）社製）にジニトロジアミン白金水溶液を含浸し、1 2 0 °C で乾燥後、5 0 0 °C で 1 時間焼成して Pt 担持チタニア粉体（粉体 1）を得た。この粉体の Pt 濃度は、チタニアの質量を基準として、1 0 質量% であった。

【 0 0 4 0 】

得られた粉体 1 0. 2 2 g、酸化ニッケル粉体（和光純薬製特級）1 0 0 0 g、Z S M - 5 型ゼオライト（ゼオリスト社製）1 0 8 0 g、水 2 0 0 0 g をボールミルで湿式粉碎してスラリー化した。得られたスラリーに耐火性担体としてコージェライトからなるオープンフロータイプのハニカム担体（1. 0 リットル

、400セル、日本碍子製）を浸漬した。続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体の余分なスラリーを除去した後、150℃で2時間乾燥した。これにより、得られた触媒体（触媒体1）には、担体1リットルに対し、Pt：0.01g、TiO₂：0.1g、酸化ニッケル：50g、ZSM-5：50gが担持されていた。

【0041】

Pt 1.2g／リットルの水酸化アンミン白金水溶液1kgとゼオライト粉体1200gとを混合し、80℃で12時間攪拌後、ろ過、乾燥後、500℃で1時間焼成してPtイオン交換ゼオライト粉体（粉体2）を得た。この粉体のPt濃度は0.1%であった。

【0042】

粉体2 1092g、シリカゾル（固形分20%）（日産化学（株）社製）544g、水1032gを湿式粉碎してスラリー化した。得られたスラリーに耐火性担体としてのコージェライトからなるオープンフロータイプのハニカム担体（1.0リットル、400セル、日本碍子製）を浸漬した。続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体の余分なスラリーを除去した後、150℃で2時間乾燥した。これにより、得られた触媒体（触媒体2）には、担体1リットルに対し、Pt-ZSM-5：100.1g、SiO₂：10gが担持されていた。

【0043】

触媒体1を前段（上流側）に、触媒体2を後段（下流側）に配置し触媒とした。

【0044】

実施例2

粉体1 0.22g、酸化ニッケル粉体（和光純薬製特級）1000g、ZSM-5型ゼオライト（ゼオリスト社製）1080g、水2000gをボールミルで湿式粉碎してスラリー化した。

【0045】

別途、粉体2 1092g、シリカゲル（固形分20%）（日産化学（株）社製）544g、水1032gを湿式粉碎してスラリー化した。

【0046】

まず、得られた粉体1、酸化ニッケル及びゼオライトからなるスラリーに耐火性担体としてコージェライト製のオープンフロータイプのハニカム担体（1.0リットル、400セル、日本碍子製）を長さ方向で半分のみ浸漬した。続いて、ハニカム担体の余分なスラリーを除去した後、150℃で2時間乾燥した。

【0047】

次に、粉体2からなるスラリーに、得られた担体を最初の浸漬とは反対側、すなわち触媒成分が担持されていない部分を浸漬し、ハニカム担体の余分なスラリーを除去した後、150℃で2時間乾燥した。これにより、得られた触媒体（触媒体3）には、担体1リットルに対し、Pt:0.01g、TiO₂:0.1g、酸化ニッケル:50g、ZSM-5:50g、Pt-ZSM-5:100.1g、SiO₂:10gが担持されていた。

【0048】

触媒体3のみを触媒として使用し、粉体1、酸化ニッケル及びゼオライトからなる部分を上流側、粉体2からなる部分を下流側に配置した。

【0049】

実施例3

粉体1 1.1g、酸化ニッケル粉体（和光純薬製特級）500g、ZSM-5型ゼオライト540g、水2000gおよび粉体2 1001gをボールミルで湿式粉碎してスラリー化した。得られたスラリーに耐火性担体としてコージェライトからなるオープンフロータイプのハニカム担体（1.0リットル、400セル、日本碍子製）を浸漬した。続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体の余分なスラリーを除去した後、150℃で2時間乾燥した。これにより、得られた触媒体（触媒体4）には、担体1リットルに対し、Pt:0.01g、TiO₂:0.1g、酸化ニッケル:50g、ZSM-5:50g、Pt-ZSM:100.1gが担持されていた。

【0050】

触媒体4のみを触媒として用いた。

【0051】

実施例 4

粉体 2 1092 g、シリカゾル（固形分 20%）544 g、水 1032 g を湿式粉碎してスラリー化した。得られたスラリーに触媒体 1 を浸漬した。続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体の余分なスラリーを除去した後、150℃で 2 時間乾燥した。これにより、得られた触媒体（触媒体 5）には、担体 1 リットルに対し、内層側として Pt : 0.01 g、TiO₂ : 0.1 g、酸化ニッケル : 50 g、ZSM-5 : 50 g が、外層側として Pt-ZSM : 100.1 g、SiO₂ : 10 g が担持されていた。

【0052】

触媒体 5 のみを触媒として用いた。

【0053】

実施例 5

酸化ニッケルの量を 200 g にした以外は、実施例 1 の（触媒体 1）と同様の方法で調製した。これにより、得られた触媒体（触媒体 6）には、担体 1 リットルに対し、Pt : 0.01 g、TiO₂ : 0.1 g、酸化ニッケル : 10 g、ZSM-5 : 50 g が担持されていた。

【0054】

触媒体 6 を前段に、触媒体 2 を後段に配置し触媒とした。

【0055】

実施例 6

ZSM-5 型ゼオライトの量を 216 g に変更した以外は、実施例 1 の（触媒体 1）と同様な方法で調製した。これにより、得られた触媒体（触媒体 7）には、担体 1 リットルに対し、Pt : 0.01 g、TiO₂ : 0.1 g、酸化ニッケル : 50 g、ZSM-5 : 10 g が担持されていた。

【0056】

触媒体 7 を前段に、触媒体 2 を後段に配置し触媒とした。

【0057】

実施例 7

酸化ニッケルの量を 200 g、ZSM-5 型ゼオライトの量を 216 g に変更

した以外は、実施例 1 の（触媒体 1）と同様な方法で調製した。これにより、得られた触媒体（触媒体 8）には、担体 1 リットルに対し、Pt : 0. 0 1 g、TiO₂ : 0. 1 g、酸化ニッケル : 1 0 g、ZSM-5 : 1 0 g が担持されていた。

【0058】

触媒体 8 を前段に、触媒体 2 を後段に配置し触媒とした。

【0059】

実施例 8

酸化ニッケルの代わりに α -含水酸化鉄を用いた以外は、実施例 1 の（触媒体 1）と同様の方法で調製した。 α -含水酸化鉄は、文献（石川ら、日本化学会誌、91、935、1970）にしたがって調製した。具体的には、硫酸鉄（和光純薬製特級）120 g を 500 ml のイオン交換水に完全に溶解させた硫酸鉄水溶液に、1. 5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬特級）を徐々に滴下し、溶液の pH を約 3 に調整する。このとき溶液の温度は約 50℃ とし、攪拌しながら約 30 時間放置する。得られた沈殿をろ過し、十分に水洗した後に、120℃ で乾燥し、 α -含水酸化鉄を得た。

【0060】

これにより、得られた触媒体（触媒体 9）には、担体 1 リットルに対し、Pt : 0. 0 1 g、TiO₂ : 0. 1 g、 α -含水酸化鉄 : 1 0 g、ZSM-5 : 5 0 g が担持されていた。

【0061】

触媒体 9 を前段に、触媒体 2 を後段に配置し触媒とした。

【0062】

実施例 9

酸化ニッケルの代わりに α -含水酸化鉄を用いた以外は、実施例 3 の（触媒体 4）と同様の方法で調製した。これにより、得られた触媒体（触媒体 10）には、担体 1 リットルに対し、Pt : 0. 0 1 g、TiO₂ : 0. 1 g、 α -含水酸化鉄 : 5 0 g、ZSM-5 : 5 0 g および Pt-ZSM : 1 0 0. 1 g が担持されていた。

【0063】

触媒体10のみを触媒として用いた。

【0064】

実施例10

酸化ニッケルの代わりに α -含水酸化鉄を用いた以外は、実施例4の（触媒体5）と同様の方法で調製した。これにより、得られた触媒体（触媒体11）には、担体1リットルに対し、内側層にPt:0.01g、 TiO_2 :0.1g、 α -含水酸化鉄:50g、ZSM-5:50g、外側層にPt-ZSM:100.1g、 SiO_2 :10gが担持されていた。

【0065】

触媒体11のみを触媒として用いた。

【0066】

比較例1

触媒体1のみを触媒として用いた。

【0067】

比較例2

触媒体2のみを触媒として用いた。

【0068】

比較例3

ZSM-5型ゼオライトを添加しない以外は、実施例1の（触媒体1）と同様の方法で調製した。これにより、得られた触媒体（触媒体12）には、担体1リットルに対し、Pt:0.01g、 TiO_2 :0.1g、酸化ニッケル:50gが担持されていた。

【0069】

触媒体12を前段に、触媒体2を後段に配置し触媒とした。

【0070】

比較例4

酸化ニッケルを添加しない以外は、実施例1の（触媒体1）と同様の方法で調製した。これにより、得られた触媒体（触媒体13）には、担体1リットルに対

し、Pt : 0. 0 1 g、TiO₂ : 0. 1 g、ZSM-5 : 5 0 g が担持されていた。

【 0 0 7 1 】

触媒体 1 3 を前段に、触媒体 2 を後段に配置し触媒とした。

【 0 0 7 2 】

比較例 5

粉体 1 を添加しない以外は、実施例 1 の（触媒体 1）と同様な方法で調製した。これにより、得られた触媒体（触媒体 1 4）には、担体 1 リットルに対し、酸化ニッケル : 5 0 g、ZSM-5 : 5 0 g が担持されていた。

【 0 0 7 3 】

触媒体 1 4 を前段に、触媒体 2 を後段に配置し触媒とした。

【 0 0 7 4 】

実施例 1 0

上記の実施例および比較例で得られた触媒について、以下に示す試験方法を実施することにより排気ガスの浄化性能を評価した。

【 0 0 7 5 】

この方法においては、内燃機関として過給副室燃焼式ディーゼルエンジン（4 気筒、2. 8 L）を用い、内燃機関の燃料としてイオウ含有量が 0. 0 5 質量% の軽油を用いた。

【 0 0 7 6 】

まず、排気ガス浄化用触媒を上記ディーゼルエンジンに接続された排気ガス管内に取り付け、プログラム運転による 1 5 0 °C から 3 5 0 °C までの昇温試験（2 0 °C / m i n）を行った。プログラム運転は、堀場製作所製 H E R T - 3 8 1 エンジン自動運転装置を用い、1 5 0 0 r p m の条件で自動トルク値を変動させることにより行った。

【 0 0 7 7 】

最初に、触媒を装着しない状態でプログラム運転を行い、そのときのエンジンからの排気ガスを連続的にサンプリングし、排気ガス中の NO_x、炭化水素を連続式ガス分析計で測定した。すなわち、NO_x は化学発光分析計（C L D）、炭

化水素は水素炎イオン化分析計（NDIR）でそれぞれ分析した。各温度における分析結果を表1に示す。

【0078】

【表1】

表1

ガス温度	150℃	175℃	200℃	250℃	300℃	350℃
エンジン回転数 rpm	1500	←	←	←	←	←
THC (ppm)	68	60	57	55	35	32
NOx (ppm)	70	72	82	83	85	95
THC/NOx	0.97	0.83	0.70	0.66	0.41	0.34

【0079】

また、触媒と接触した後の排気ガス中にNOx、炭化水素の含有量を測定した。このようにして、触媒を装着しない状態での排気ガス中のNOx、炭化水素の含有量と、触媒を装着した後のNOx、炭化水素の含有量を基にして、NOx、炭化水素、それぞれの浄化率（転化率）を求めた。触媒を装着しない状態での排気ガスの含有量をX0（モル）、触媒と接触後の含有量をX1とすれば、

$$\text{浄化率（転化率）（\%）} = \{ (X0 - X1) / X0 \} \times 100$$

の式により計算される。

【0080】

計算された各温度におけるNOx浄化性能（浄化率）を表2に示す。

【0081】

【表 2】

表 2

	1 5 0℃	1 7 5℃	2 0 0℃	2 5 0℃	3 0 0℃	3 5 0℃
実施例 1	3 8	3 0	4 0	2 9	1 2	1 0
実施例 2	3 5	2 5	3 5	2 5	1 0	9
実施例 3	2 8	2 0	2 0	1 5	8	8
実施例 4	1 8	1 5	2 0	1 8	1 0	9
実施例 5	1 5	1 2	3 0	2 8	1 3	5
実施例 6	4 0	3 0	2 5	1 8	1 4	8
実施例 7	1 4	1 3	2 5	2 8	1 4	8
実施例 8	3 0	2 5	2 5	2 2	1 2	1 1
実施例 9	2 1	1 6	1 5	1 4	1 0	1 0
実施例 1 0	1 5	1 2	1 4	2 2	1 0	1 1
比較例 1	4 0	3 2	1 5	- 4 0	- 1 0	1 0
比較例 2	5	8	2 0	3 0	1 5	5
比較例 3	4 0	2 8	3 2	8	6	6
比較例 4	3	5	1 8	2 8	1 4	5
比較例 5	3 2	2 5	3 2	2 5	1 0	1 0

【0 0 8 2】

比較例 1 による触媒体 1 のみを触媒とした時の窒素酸化物と炭化水素の吸着および放出特性を図 1 に示す。低温時に窒素酸化物および炭化水素が吸着し、ガス温度が高くなると吸着した窒素酸化物と炭化水素が同時に放出される現象が確認できる。このような窒素酸化物、炭化水素の吸着および放出特性を示す吸着材と窒素酸化物浄化触媒との組み合わせを行うことにより、窒素酸化物浄化用触媒のみ使用した場合に比べて、排ガス温度が低い領域において、窒素酸化物低温に有効であることが明らかである（図 2）。

【0 0 8 3】

図 3 に実施例 1 と比較例 3、4 の NO_x 浄化率を示す。比較例 3 は、実施例 1 に対して炭化水素吸着材を除いた場合であり、比較例 4 は実施例 1 に対して窒素

酸化物吸着材を除いた場合である。比較例 3 では、窒素酸化物が放出される温度域において、還元剤である炭化水素の量が不足しているため、実施例 1 に対し NO_x 浄化率が低い結果となった。一方、比較例 4 では、窒素酸化物吸着材を添加していないため、低温域において低い NO_x 浄化率となっている。このように、広い温度域において窒素酸化物を浄化するためには、窒素酸化物吸着材と炭化水素吸着材との組み合わせが必要であることが明らかである。

【0084】

なお、触媒成分などの担持量は、担体の見掛けの体積を基準として表されているので、触媒を基準としても実質的に同じであるといえる。

【0085】

【発明の効果】

本発明の排気ガス浄化用触媒および排気ガスの浄化方法によると、排気ガス中に含まれる有害物質のうち、特に、窒素酸化物 (NO_x) について炭化水素を還元剤として接触還元する方法に関し、排気ガス中の炭化水素および NO_x を同時に吸着させることができ、大量の炭化水素を新たに追加することなく、かつ、広い温度域において NO_x を分解、低減し得る。特に、エンジンの始動時などの触媒温度が低いときの炭化水素および NO_x の低減に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

比較例 1 の触媒体 1 に関する NO_x および HC の吸着、放出特性を示すグラフである。

【図 2】

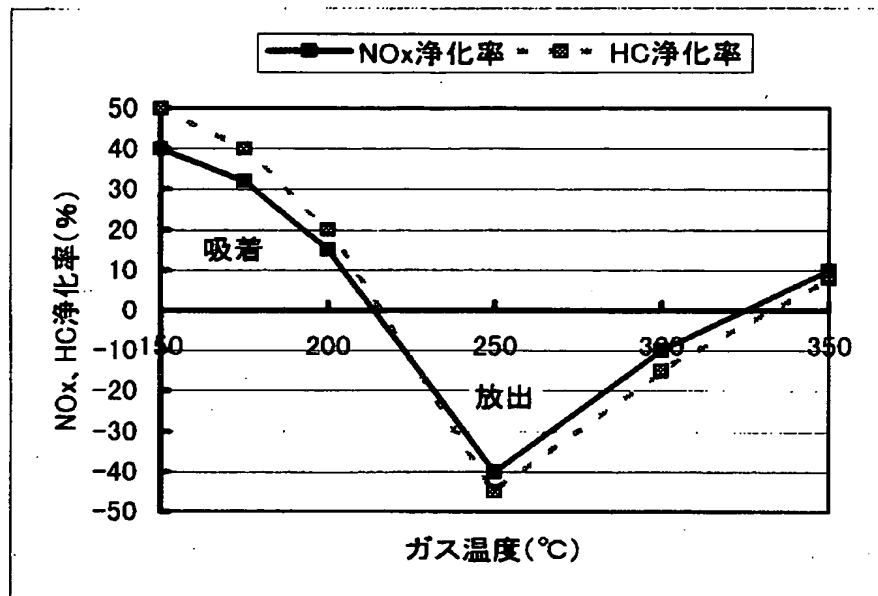
実施例 1 および比較例 2 の触媒に関する NO_x 浄化率を示すグラフである。

【図 3】

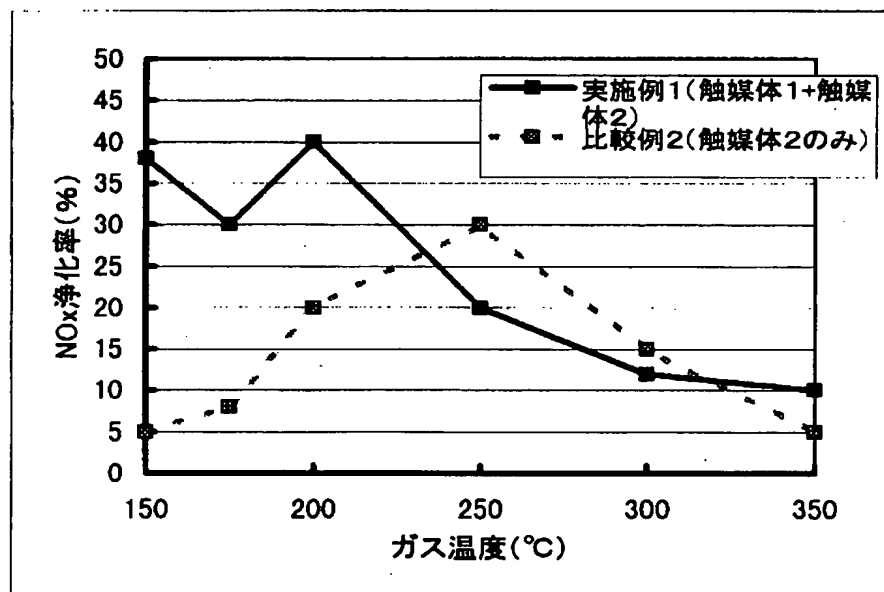
実施例 1 および比較例 3、4 の触媒に関する NO_x 浄化率を示すグラフである。

【書類名】 図面

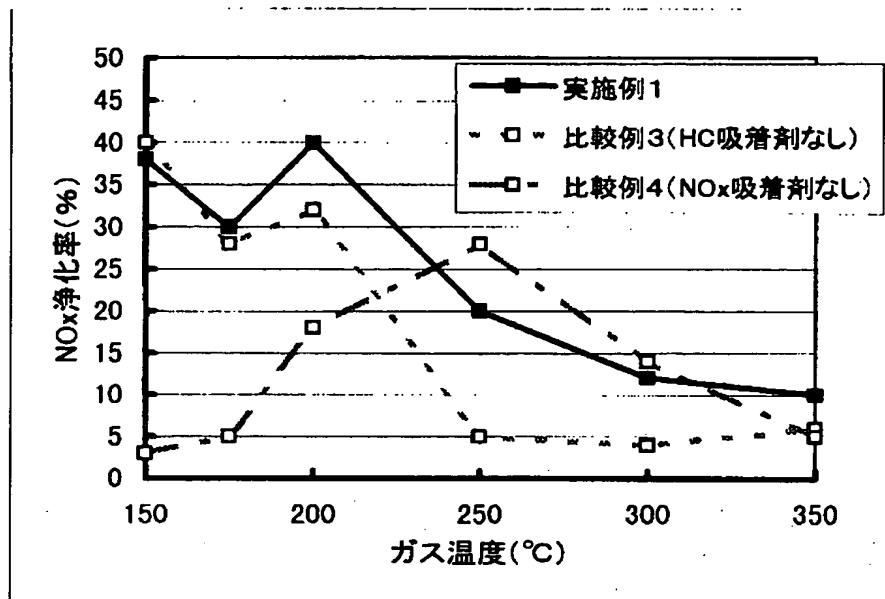
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リーン雰囲気下において、還元ガスである炭化水素の含有量が少なく、さらに排気ガス温度が低いディーゼルエンジン排気ガス中の NO_x を効率的に除去することができる排気ガス浄化用触媒およびその触媒を用いた排気ガスの浄化方法を提供する。

【解決手段】 白金族金属を担持してなる耐火性無機酸化物、窒素酸化物吸着材および炭化水素吸着材を含有する触媒成分と、窒素酸化物浄化用触媒成分とを含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒およびその触媒を用いた排気ガスの浄化方法。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [593024380]

1. 変更年月日 1993年 2月 4日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社アイシーティー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [395016659]

1. 変更年月日 1995年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 アメリカ合衆国 07660 ニュージャージー州 リッジフ
ィールドパーク、チャレンジャー ロード 65

氏 名 インターナショナル キャタリスト テクノロジー インコー
ポレイテッド